

明 細 書

不飽和ジカルボン酸およびエチレン尿素を含む半導体用洗浄液組成物 および洗浄方法

発明の背景

- [0001] 本発明は概して、半導体ウェハの加工に用いられる化学組成物に関し、特にフォトレジストのプラズマアッシング後の残さを除去しうる化学組成物に関する。とりわけ、本発明は化学的にもろい銅配線及び低誘電率、超低誘電率層間絶縁膜を有する半導体ウェハにおける残さ物を除去しうる化学組成物に関する。

背景技術

- [0002] 近年、半導体ウェハの微細化に伴い、配線抵抗の低減のために銅を配線材料に用い、配線間容量の低減ために誘電率3.0以下の低誘電率層間絶縁膜(low-k膜)および超低誘電率層間絶縁膜(ultra low-k膜)を用いた半導体ウェハの開発が進められている。代表的なウェハとして、シングルダマシン構造およびデュアルダマシン構造のウェハが挙げられる。

配線材料、層間絶縁膜材料等のパターン形成には、フォトレジストをマスクとしたドライエッチングが行われ、その後フォトレジスト除去のためにプラズマアッシングが行われるのが主流である。

- [0003] 先行技術はプラズマアッシング工程の後に残さ物を除去してウェハを洗浄するためにさまざまな化学組成物を使用することについて述べている。そのうち大部分はアルカリ性アミン系(例えば、特許文献1参照。)、およびフッ素化合物系(例えば、特許文献2参照。)の組成物であり、また一部有機カルボン酸をベースにした組成物(例えば、特許文献3参照。)も報告されている。

特許文献1:米国特許第5334332号明細書

特許文献2:欧州特許第662705号明細書

特許文献3:米国特許公開第2003/0143495A1号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、これらはいずれも銅などの配線金属や、低誘電率、および超誘電率層間絶縁膜を不必要に除去してしまう場合がある。そのためレジストアッシング後の工程にて、効率よく残さを除去し、かつ配線金属や低誘電率、超低誘電率層間絶縁膜に影響を及ぼさない化学組成物が必要とされている。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明は概して、半導体ウェハの加工に用いられる化学組成物に関し、特にフォトレジストのプラズマアッシング後の残さを除去しうる化学組成物に関する。

すなわち本発明は、以下の[1]から[12]の発明に関する。

[1]半導体ウェハ加工工程において、(a)不飽和ジカルボン酸と(b)エチレン尿素(2-イミダゾリドン)を含有する半導体ウェハ洗浄用組成物。

[2]さらに、(c)不飽和ジカルボン酸を除く少なくとも1種の他の有機カルボン酸、(d)エチレン尿素を除く少なくとも1種の他の塩基性化合物および(e)水を加えてなる[1]の半導体ウェハ洗浄用組成物。

[3]さらに、(f)有機溶媒、(g)キレート剤、(h)界面活性剤並びに(i)ホスホン酸及び／またはホスフィン酸からなる群から選択される少なくとも1種を加えてなる[2]の半導体ウェハ洗浄用組成物。

[4](a)から(i)の各成分がそれぞれ以下に示された重量パーセント(本組成の全重量に対する)含有する前記[1]～[3]の半導体ウェハ洗浄用組成物。

[表1]

(a)不飽和ジカルボン酸	1-9 重量%
(b)エチレン尿素	1-20 重量%
(c)不飽和ジカルボン酸を除く少なくとも1種の他の有機カルボン酸	1-20 重量%
(d)エチレン尿素を除く少なくとも1種の他の塩基性化合物	0.1-50 重量%
(e)水	2-90 重量%
(f)有機溶媒	1-20 重量%
(g)キレート剤	0.01-5 重量%
(h)界面活性剤	0.01-0.2 重量%
(i)ホスホン酸及び／またはホスフィン酸	0.5-5 重量%

[5]半導体ウェハ加工工程において、(a)不飽和ジカルボン酸と(b)エチレン尿素を含有する半導体ウェハ洗浄用組成物を使用することによる半導体ウェハの洗浄方法。

[6]さらに、(c)不飽和ジカルボン酸を除く少なくとも1種の他の有機カルボン酸、(d)エチレン尿素を除く少なくとも1種の他の塩基性化合物、および(e)水を加えてなる[5]の半導体ウェハ洗浄用組成物を使用することによる半導体ウェハの洗浄方法。

[7]さらに、(f)有機溶媒、(g)キレート剤、(h)界面活性剤並びに(i)ホスホン酸及び／またはホスフィン酸からなる群から選択される少なくとも1種を加えてなる[6]の半導体ウェハ洗浄用組成物を使用することによる半導体ウェハの洗浄方法。

[8](a)から(i)の各成分がそれぞれ以下に示された重量パーセント(本組成の全重量に対する)含有する前記[5]～[8]の半導体ウェハ洗浄用組成物を使用することによる半導体ウェハの洗浄方法。

[表2]

(a)不飽和ジカルボン酸	1－9 重量%
(b)エチレン尿素	1－20 重量%
(c)不飽和ジカルボン酸を除く少なくとも1種の他の有機カルボン酸	1－20 重量%
(d)エチレン尿素を除く少なくとも1種の他の塩基性化合物	0.1－50 重量%
(e)水	2－90 重量%
(f)有機溶媒	1－20 重量%
(g)のキレート剤	0.01－5 重量%
(h)界面活性剤	0.01－0.2 重量%
(i)ホスホン酸及び／またはホスフィン酸	0.5－5 重量%

[9]半導体ウェハ加工工程のうちの

(1)ビア孔の形成後の洗浄工程、(2)配線溝の形成後の洗浄工程、(3)エッチストップ膜のパンチング後の洗浄工程、(4)CMP(化学的機械的研磨)後の洗浄工程、の各工程において、以下の成分：

(a)不飽和ジカルボン酸と(b)エチレン尿素を含有する半導体ウェハ洗浄用組成物を使用することによる半導体ウェハの洗浄方法。

[10]さらに、(c)不飽和ジカルボン酸を除く少なくとも1種の他の有機カルボン酸、(d)エチレン尿素を除く少なくとも1種の他の塩基性化合物、および(e)水を加えてなる[9]の半導体ウェハ洗浄用組成物を使用することによる半導体ウェハの洗浄方法。

[11]さらに、(f)有機溶媒、(g)キレート剤、(h)界面活性剤並びに(i)ホスホン酸及び/またはホスフィン酸からなる群から選択される少なくとも1種を加えてなる[11]の半導体ウェハ洗浄用組成物を使用することによる半導体ウェハの洗浄方法。

[12](a)から(i)の各成分がそれぞれ以下に示された重量パーセント(本組成の全重量に対する)含有する前記[9]〜[13]の半導体ウェハ洗浄用組成物を使用することによる半導体ウェハの洗浄方法。

[表3]

(a)不飽和ジカルボン酸	1-9 重量%
(b)エチレン尿素	1-20 重量%
(c)不飽和ジカルボン酸を除く少なくとも1種の他の有機カルボン酸	1-20 重量%
(d)エチレン尿素を除く少なくとも1種の他の塩基性化合物	0.1-50 重量%
(e)水	2-90 重量%
(f)有機溶媒	1-20 重量%
(g)キレート剤	0.01-5 重量%
(h)界面活性剤	0.01-0.2 重量%
(i)ホスホン酸及び/またはホスフィン酸	0.5-5 重量%

[0006] 本発明の化学組成物は、半導体ウェハの加工において生成する残さ物の洗浄に有効であり、特に、プラズマアッシング後の全ての残さ物の洗浄に有効である。

とりわけ、デュアルダマシン構造のウェハの洗浄に当該組成物は有効である。デュアルダマシン構造のウェハの加工工程を以下に示す。

(1)層間絶縁膜、エッチストップ膜、およびフォトレジスト等を堆積し、ドライエッチングおよびプラズマアッシングを行いビア孔を形成する。

(2)ビア孔にフォトレジスト等を堆積し、上記と同様の方法で配線溝を形成する。

(3)エッチストップ膜をパンチングにより除く。

(4)ビア孔と配線溝に一括して銅を埋め込み、最上部の不要な銅をCMP(化学的機

械的研磨)により除去する。

(1)〜(4)の各工程後に残さ物を除去するためにそれぞれ洗浄工程が入るが、当該組成物はそのすべての洗浄工程に有効である。

[0007] すなわち、当該組成物の利点は、プラズマアッシング後の残さを効率よく除去できる点にある。

[0008] また、当該組成物の利点は、とりわけエッチストップ膜パンチング残さを効率よく除去できる点にある。一般にエッチストップ膜のパンチング残さを、銅や低誘電率、超低誘電率層間絶縁膜にダメージなく完全に除去することは困難であるが、当該組成物は銅や低誘電率、超低誘電率層間絶縁膜にダメージなく完全に除去することができる。

[0009] 更に、当該組成物の利点は、プラズマアッシング後の酸化銅などの金属酸化物、フッ化銅などの金属ハロゲン化物を効率よく除去できる点である。

[0010] また、当該組成物の利点は、CMP(化学的機械的研磨)後の酸化銅などの金属酸化物を効率よく除去できる点である。

[0011] その上、当該組成物の利点は、残さを除去する工程において従来の酸系洗浄液に比べ銅への腐食性が極めて低い点である。

[0012] また、当該組成物の大きな利点は、残さを除去する工程において、従来のアミン系、フッ化アンモニウム系洗浄液に比べ低誘電率、超低誘電率層間絶縁膜に対する腐食性が極めて低い点である。

[0013] また、当該組成物の利点は、残さを除去する工程において、従来のアミン系、フッ化アンモニウム系洗浄液に比べより低温で効果がある点である。

[0014] 更に、当該組成物の利点は、残さを除去する工程において、従来のアミン系、フッ化アンモニウム系洗浄液に比べより短時間で効果が認められる点である。

[0015] 本発明のこれらおよびその他の特徴および利点は、好ましい実施態様の以下の詳細な説明により当業者に容易に理解されうるものである。

発明を実施するための最良の形態

[0016] 本発明は、半導体ウェハ加工工程において、ドライエッチング、およびプラズマアッシング等をした際に生じる残さ物を洗浄するのに適した化学組成物からなる。当該組

成物は、(a)不飽和ジカルボン酸と(b)エチレン尿素を必須成分として含有する。(a)不飽和ジカルボン酸の中では、特にマレイン酸が好ましい。好ましい当該組成物は、(a)不飽和ジカルボン酸、(b)エチレン尿素、(c)不飽和ジカルボン酸を除く少なくとも1種の他の有機カルボン酸、(d)エチレン尿素を除く少なくとも1種の他の塩基性化合物、および(e)水を含む。また、この好ましい当該組成物に随意成分として、(f)有機溶媒、(g)キレート剤、(h)界面活性剤並びに(i)ホスホン酸及び/またはホスフィン酸からなる群から選択される少なくとも1種を加えてもよい。

[0017] 当該組成物の各成分の重量パーセント(本組成の全重量に対する)は、その除去対象によって、適宜決定されるが、好ましくは、

[表4]

(a) 不飽和ジカルボン酸	1-9 重量%
(b)エチレン尿素	1-20 重量%
(c)不飽和ジカルボン酸を除く少なくとも1種の他の有機カルボン酸	1-20 重量%
(d)エチレン尿素を除く少なくとも1種の他の塩基性化合物	0.1-50 重量%
(e)水	2-90 重量%
(f)有機溶媒	1-20 重量%
(g)キレート剤	0.01-5 重量%
(h)界面活性剤	0.01-0.2 重量%
(i)ホスホン酸及び/またはホスフィン酸	0.5-5 重量%

である。

好ましい(a)不飽和ジカルボン酸は、

(a-1)マレイン酸、

(a-2)シトラコン酸、

であり、

特に好ましくは、

(a-1)マレイン酸

である。

[0018] 好ましい(c)有機カルボン酸は、

(c-1) 蟻酸 (FA)

(c-2) 酢酸 (AA)

(c-3) プロピオン酸 (PA)

である。

[0019] 好ましい (d) 塩基性化合物は、

(d-1) ヒドロキシエチルピペラジン (HEP)、

(d-2) ヒドロキシプロピルピペラジン (HPP)、

(d-3) アミノエチルピペラジン (AEP)、

(d-4) アミノプロピルピペラジン (APP)、

(d-5) ヒドロキシエチルモルホリン (HEM)、

(d-6) ヒドロキシプロピルモルホリン (HPM)、

(d-7) アミノエチルモルホリン (AEM)、

(d-8) アミノプロピルモルホリン (APM)、

(d-9) トリエタノールアミン (TEA)、

(d-10) ペンタメチルジエチレントリアミン (PMDETA)、

(d-11) ジメチルアミノエトキシエタノール (DMAEE)、

(d-12) アミノエトキシエタノール (AEE)、

(d-13) トリメチルアミノエチルエタノールアミン (TMAEEA)、

(d-14) トリメチルアミノプロピルエタノールアミン (TMAPEA)、

(d-15) N-(2-シアノエチル) エチレンジアミン (CEEDA)、および

(d-16) N-(2-シアノプロピル) エチレンジアミン (CPEDA)

(d-17) アンモニア (NH_3)

である。

[0020] 好ましい (f) 有機溶媒は、

(f-1) 1, 4-ブタンジオール (1, 4-BD)、

(f-2) 1, 3-ブタンジオール (1, 3-BD)、

(f-3) エチレングリコール (EG)、

(f-4) プロピレングリコール (PG)、

(f-5) N-メチルピロリドン(NMP)、
(f-6) γ -ブチロラクトン(GBL)、
(f-7) プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)、および
(f-8) プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)
である。

[0021] 好ましい(g)キレート剤は、
(g-1) アスコルビン酸、
(g-2) グルコン酸、
(g-3) マンニトール、
(g-4) ソルビトール、および
(g-5) ホウ酸
である。

[0022] 好ましい(h)界面活性剤は、
(h-1) 炭素原子数1ないし10のアルキルグルコシド
である。

これらの本発明に包含される組成物における各成分は、それぞれ任意に組み合わせることができる。各成分の組み合わせの例としては、例えば以下の第1表に示す組み合わせが挙げられる。但し、第1表の組み合わせは例示のためのものであって、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

第1表

[表5]

(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-1)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-2)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-3)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-4)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-5)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-6)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-7)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-8)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-9)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-10)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-11)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-12)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-13)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-14)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-15)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-16)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-17)	(e)
(a-1)	(b)	(c-2)	(d-1)	(e)
(a-1)	(b)	(c-2)	(d-2)	(e)
(a-1)	(b)	(c-2)	(d-3)	(e)
(a-1)	(b)	(c-2)	(d-4)	(e)
(a-1)	(b)	(c-2)	(d-5)	(e)
(a-1)	(b)	(c-2)	(d-6)	(e)
(a-1)	(b)	(c-2)	(d-7)	(e)
(a-1)	(b)	(c-2)	(d-8)	(e)
(a-1)	(b)	(c-2)	(d-9)	(e)
(a-1)	(b)	(c-2)	(d-10)	(e)
(a-1)	(b)	(c-2)	(d-11)	(e)
(a-1)	(b)	(c-2)	(d-12)	(e)
(a-1)	(b)	(c-2)	(d-13)	(e)
(a-1)	(b)	(c-2)	(d-14)	(e)
(a-1)	(b)	(c-2)	(d-15)	(e)
(a-1)	(b)	(c-2)	(d-16)	(e)

[表6]

(a-1)	(b)	(c-2)	(d-17)	(e)
(a-1)	(b)	(c-3)	(d-1)	(e)
(a-1)	(b)	(c-3)	(d-2)	(e)
(a-1)	(b)	(c-3)	(d-3)	(e)
(a-1)	(b)	(c-3)	(d-4)	(e)
(a-1)	(b)	(c-3)	(d-5)	(e)
(a-1)	(b)	(c-3)	(d-6)	(e)
(a-1)	(b)	(c-3)	(d-7)	(e)
(a-1)	(b)	(c-3)	(d-8)	(e)
(a-1)	(b)	(c-3)	(d-9)	(e)
(a-1)	(b)	(c-3)	(d-10)	(e)
(a-1)	(b)	(c-3)	(d-11)	(e)
(a-1)	(b)	(c-3)	(d-12)	(e)
(a-1)	(b)	(c-3)	(d-13)	(e)
(a-1)	(b)	(c-3)	(d-14)	(e)
(a-1)	(b)	(c-3)	(d-15)	(e)
(a-1)	(b)	(c-3)	(d-16)	(e)
(a-1)	(b)	(c-3)	(d-17)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-1)(d-2)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-1)(d-3)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-1)(d-4)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-1)(d-5)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-1)(d-6)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-1)(d-7)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-1)(d-8)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-1)(d-9)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-1)(d-10)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-1)(d-11)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-1)(d-12)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-1)(d-13)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-1)(d-14)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-1)(d-15)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-1)(d-16)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-1)(d-17)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-2)(d-1)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-2)(d-3)	(e)

[表7]

(a-1)	(b)	(c-1)	(d-2)(d-4)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-2)(d-5)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-2)(d-6)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-2)(d-7)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-2)(d-8)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-2)(d-9)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-2)(d-10)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-2)(d-11)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-2)(d-12)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-2)(d-13)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-2)(d-14)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-2)(d-15)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-2)(d-16)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-2)(d-17)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-3)(d-1)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-3)(d-2)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-3)(d-4)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-3)(d-5)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-3)(d-6)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-3)(d-7)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-3)(d-8)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-3)(d-9)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-3)(d-10)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-3)(d-11)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-3)(d-12)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-3)(d-13)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-3)(d-14)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-3)(d-15)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-3)(d-16)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-3)(d-17)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-4)(d-1)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-4)(d-2)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-4)(d-3)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-4)(d-5)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-4)(d-6)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-4)(d-7)	(e)

[表8]

(a-1)	(b)	(c-1)	(d-4)(d-8)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-4)(d-9)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-4)(d-10)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-4)(d-11)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-4)(d-12)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-4)(d-13)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-4)(d-14)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-4)(d-15)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-4)(d-16)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-4)(d-17)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-5)(d-1)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-5)(d-2)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-5)(d-3)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-5)(d-4)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-5)(d-6)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-5)(d-7)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-5)(d-8)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-5)(d-9)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-5)(d-10)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-5)(d-11)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-5)(d-12)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-5)(d-13)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-5)(d-14)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-5)(d-15)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-5)(d-16)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-5)(d-17)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-6)(d-1)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-6)(d-2)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-6)(d-3)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-6)(d-4)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-6)(d-5)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-6)(d-7)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-6)(d-8)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-6)(d-9)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-6)(d-10)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-6)(d-11)	(e)

[表9]

(a-1)	(b)	(c-1)	(d-6)(d-12)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-6)(d-13)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-6)(d-14)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-6)(d-15)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-6)(d-16)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-6)(d-17)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-7)(d-1)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-7)(d-2)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-7)(d-3)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-7)(d-4)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-7)(d-5)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-7)(d-6)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-7)(d-8)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-7)(d-9)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-7)(d-10)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-7)(d-11)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-7)(d-12)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-7)(d-13)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-7)(d-14)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-7)(d-15)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-7)(d-16)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-7)(d-17)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-8)(d-1)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-8)(d-2)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-8)(d-3)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-8)(d-4)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-8)(d-5)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-8)(d-6)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-8)(d-7)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-8)(d-9)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-8)(d-10)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-8)(d-11)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-8)(d-12)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-8)(d-13)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-8)(d-14)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-8)(d-15)	(e)

[表10]

(a-1)	(b)	(c-1)	(d-8)(d-16)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-8)(d-17)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-9)(d-1)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-9)(d-2)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-9)(d-3)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-9)(d-4)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-9)(d-5)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-9)(d-6)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-9)(d-7)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-9)(d-8)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-9)(d-10)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-9)(d-11)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-9)(d-12)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-9)(d-13)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-9)(d-14)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-9)(d-15)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-9)(d-16)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-9)(d-17)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-10)(d-1)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-10)(d-2)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-10)(d-3)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-10)(d-4)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-10)(d-5)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-10)(d-6)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-10)(d-7)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-10)(d-8)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-10)(d-9)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-10)(d-11)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-10)(d-12)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-10)(d-13)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-10)(d-14)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-10)(d-15)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-10)(d-16)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-10)(d-17)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-11)(d-1)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-11)(d-2)	(e)

[表11]

(a-1)	(b)	(c-1)	(d-11)(d-3)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-11)(d-4)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-11)(d-5)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-11)(d-6)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-11)(d-7)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-11)(d-8)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-11)(d-9)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-11)(d-10)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-11)(d-12)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-11)(d-13)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-11)(d-14)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-11)(d-15)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-11)(d-16)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-11)(d-17)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-12)(d-1)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-12)(d-2)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-12)(d-3)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-12)(d-4)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-12)(d-5)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-12)(d-6)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-12)(d-7)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-12)(d-8)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-12)(d-9)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-12)(d-10)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-12)(d-11)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-12)(d-13)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-12)(d-14)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-12)(d-15)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-12)(d-16)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-12)(d-17)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-13)(d-1)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-13)(d-2)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-13)(d-3)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-13)(d-4)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-13)(d-5)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-13)(d-6)	(e)

[表12]

(a-1)	(b)	(c-1)	(d-13)(d-7)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-13)(d-8)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-13)(d-9)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-13)(d-10)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-13)(d-11)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-13)(d-12)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-13)(d-14)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-13)(d-15)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-13)(d-16)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-13)(d-17)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-14)(d-1)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-14)(d-2)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-14)(d-3)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-14)(d-4)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-14)(d-5)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-14)(d-6)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-14)(d-7)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-14)(d-8)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-14)(d-9)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-14)(d-10)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-14)(d-11)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-14)(d-12)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-14)(d-13)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-14)(d-15)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-14)(d-16)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-14)(d-17)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-15)(d-1)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-15)(d-2)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-15)(d-3)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-15)(d-4)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-15)(d-5)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-15)(d-6)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-15)(d-7)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-15)(d-8)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-15)(d-9)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-15)(d-10)	(e)

[表13]

(a-1)	(b)	(c-1)	(d-15)(d-11)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-15)(d-12)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-15)(d-13)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-15)(d-14)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-15)(d-16)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-15)(d-17)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-16)(d-1)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-16)(d-2)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-16)(d-3)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-16)(d-4)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-16)(d-5)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-16)(d-6)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-16)(d-7)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-16)(d-8)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-16)(d-9)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-16)(d-10)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-16)(d-11)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-16)(d-12)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-16)(d-13)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-16)(d-14)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-16)(d-15)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-16)(d-17)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-17)(d-1)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-17)(d-2)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-17)(d-3)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-17)(d-4)	(e)

[表14]

(a-1)	(b)	(c-1)	(d-17)(d-5)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-17)(d-6)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-17)(d-7)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-17)(d-8)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-17)(d-9)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-17)(d-10)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-17)(d-11)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-17)(d-12)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-17)(d-13)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-17)(d-14)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-17)(d-15)	(e)
(a-1)	(b)	(c-1)	(d-17)(d-16)	(e)

当該組成物のpHは、1〜5であり、好ましくは2〜4である。

[0023] 当該組成物の使用温度は、残さ物が完全に除去できる範囲の温度であれば限定さ

れないが、例えば21〜40℃の低温で十分な効果が得られる。

[0024] 当該組成物の使用時間は、残さ物が完全に除去できる範囲の時間であれば限定されないが、例えば1〜5分の短時間で十分な効果が得られる。

[0025] 当該組成物の使用方法は、当該組成物が残さ物を含む半導体ウェハに接触していれば、特に限定されないが、バッチ式、枚葉式洗浄装置での使用が好ましい。

また、半導体ウェハ加工工程において、当該組成物はウェハに残さ物があればいつでも使用できるが、例えば、(1)ビア孔の形成後の洗浄工程、(2)配線溝の形成後の洗浄工程、(3)エッチストップ膜のパンチング後の洗浄工程、(4)CMP(化学的機械的研磨)後の洗浄工程において使用可能である。

実施例

[0026] 以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0027] 1)酸化銅の除去性評価試験

銅ベタ膜を、O₂プラズマ(250℃、120秒照射)処理し、得られた酸化銅ウェハを評価に用いた。これを実施例1〜15および比較例1〜6の組成物に40℃、2分間浸漬し、その後ウェハを水洗、風乾した。

酸化銅除去性は光学顕微鏡による目視的観察およびX線光電子分光分析法(XPS:島津製作所製ESCA3200)によるウェハ表面上の銅の価数の定性分析により総合的に判断した。

[0028] 実施例1〜15、比較例1〜6の組成物の各組成、及び実験結果を表1〜表3に示す。なお、酸化銅の除去性は以下のように評価した。

○:光学顕微鏡で黄色、XPS測定でCu²⁺のピーク検出されず

×:光学顕微鏡で赤銅色、XPS測定でCu²⁺のピークを検出

表1(数値は組成物全体に対する重量%)

[表15]

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
水	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	78.8	78.8
マレイン酸	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
エチレン尿素	5	5	20	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
ギ酸	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	4.2	4.2
1,4-ブタンジオール	-	-	-	-	-	5	5	-	-	-	-	-	-	-	-
エチレングリコール	-	-	-	-	-	-	-	5	5	-	-	-	-	-	-
TEA	20	20	5	-	-	-	-	15	15	15	15	20	20	5	5
TMAEEA	-	-	-	20	20	15	15	-	-	-	-	-	-	-	-
AEM	5	-	5	5	-	5	-	5	-	5	5	5	5	-	-
AEP	-	5	-	-	5	-	5	-	5	-	-	-	-	-	-
NH ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.2	1.2
グルコン酸	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-
マンニトール	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-
メチルグルコシド	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.15	-	-	-
デシルグルコシド	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.15	-	-
ホスホン酸														0.8	-
ホスフィン酸														-	0.8
酸化銅除去性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

表2(数値は組成物全体に対する重量%)

[表16]

比較例	1	2	3	4
水	55	55	55	55
マレイン酸	-	-	5	10
マロン酸	5	-	-	-
アクリル酸	-	5	-	-
エチレン尿素	5	5	-	5
ギ酸	10	10	-	5
TEA	20	20	20	20
AEM	5	5	15	5
酸化銅除去性	×	×	×	×

表3(数値は組成物全体に対する重量%)

[表17]

比較例	5	6
水	29	-
NH ₄ F	1	-
ジメチルアセトアミド	60	-
ジエチレングリコール	10	-
モノメチルエーテル	-	30
モノエタノールアミン	-	70
ジメチルスルホキシド	-	-
酸化銅除去性	×	×

2) 低誘電率および超低誘電率層間絶縁膜、並びにエッチストップ膜のパンチング残さに対する除去性評価試験

本発明における当該組成物の評価には、エッチストップ膜のパンチング残さを有す

るデュアルダマシン、もしくはシングルダマシン構造の、洗浄評価用ウェハを使用した。

このウェハを当該組成物に40℃、5分間浸漬し、その後ウェハを水洗、風乾し、エッチストップ膜のパンチング残さの除去効果と銅や低誘電率、超低誘電率層間絶縁膜の腐食性を走査型電子顕微鏡(SEM)により評価した。

好ましい組成物は、エッチストップ膜のパンチング残さを銅や低誘電率、超低誘電率層間絶縁膜にダメージなく完全に除去することが可能であった。また、低誘電率および超低誘電率層間絶縁膜のエッチング残さ物も完全に除去できた。

好ましい組成物は、最高の評点であるが、除去効果および低腐食性の双方に基づく全体的な性能は概して同等である。

[0029] 本発明は、特定の好ましい実施態様に関して記述されているものの、本発明の真の精神および範囲から逸脱することなく、種種の変更および改良をこれに行いいうることは、当業者によって理解される。したがって、以下の請求の範囲は、このようなすべての変更および改良を含み、やはり本発明の真の精神および範囲を包含することを意図している。

請求の範囲

- [1] 半導体ウェハ加工工程に使用される、不飽和ジカルボン酸、及びエチレン尿素を含む半導体ウェハ洗浄用組成物。
- [2] 水溶液であることを特徴とする、請求項1に記載の半導体ウェハ洗浄用組成物。
- [3] 各成分濃度が、不飽和ジカルボン酸1-9重量%、及びエチレン尿素1-20重量%で表される、請求項2に記載の半導体ウェハ洗浄用組成物
- [4] さらに、不飽和ジカルボン酸を除く少なくとも1種の他の有機カルボン酸、及びエチレン尿素を除く少なくとも1種の他の塩基性化合物を含む請求項2に記載の半導体ウェハ洗浄用組成物。
- [5] 各成分濃度が、不飽和ジカルボン酸1-9重量%、エチレン尿素1-20重量%、不飽和ジカルボン酸を除く少なくとも1種の他の有機カルボン酸1-20重量%、エチレン尿素を除く少なくとも1種の他の塩基性化合物0.1-50重量%、及び水20-90重量%で表される、請求項4に記載の半導体ウェハ洗浄用組成物。
- [6] 前記不飽和ジカルボン酸が、マレイン酸、シトラコン酸からなる群から選択される、請求項4に記載の半導体ウェハ洗浄用組成物。
- [7] 前記不飽和ジカルボン酸が、マレイン酸である請求項4に記載の半導体ウェハ洗浄用組成物。
- [8] 前記有機カルボン酸が、蟻酸(FA)、酢酸(AA)及びプロピオン酸(PA)からなる群から選択される、請求項4に記載の半導体ウェハ洗浄用組成物。
- [9] 前記塩基性化合物が、
ヒドロキシエチルピペラジン(HEP)、
ヒドロキシプロピルピペラジン(HPP)、
アミノエチルピペラジン(AEP)、
アミノプロピルピペラジン(APP)、
ヒドロキシエチルモルホリン(HEM)、
ヒドロキシプロピルモルホリン(HPM)、
アミノエチルモルホリン(AEM)、
アミノプロピルモルホリン(APM)、

トリエタノールアミン(TEA)、
ペンタメチルジエチレントリアミン(PMDETA)、
ジメチルアミノエトキシエタノール(DMAEE)、
アミノエトキシエタノール(AEE)、
トリメチルアミノエチルエタノールアミン(TMAEEA)、
トリメチルアミノプロピルエタノールアミン(TMAPEA)、
N-(2-シアノエチル)エチレンジアミン(CEEDA)及び
N-(2-シアノプロピル)エチレンジアミン(CPEDA)
アンモニア(NH₃)

からなる群から選択される、請求項4に記載の半導体ウェハ洗浄用組成物。

- [10] さらに、有機溶媒、キレート剤、界面活性剤、並びにホスホン酸及び／またはホスフィン酸からなる群から選択される少なくとも1種を含む、請求項4に記載の半導体ウェハ洗浄用組成物。
- [11] 各成分濃度が、有機溶媒1-20重量%、キレート剤0.01-5重量%、界面活性剤0.01-0.2重量%、並びにホスホン酸及び／またはホスフィン酸0.5-5重量%で表される、請求項10に記載の半導体ウェハ洗浄用組成物。
- [12] 前記有機溶媒が、
1,4-ブタンジオール(1,4-BD)、
1,3-ブタンジオール(1,3-BD)、
エチレングリコール(EG)、
プロピレングリコール(PG)、
N-メチルピロリドン(NMP)、
γ-ブチロラクトン(GBL)、
プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)、及び
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)
からなる群から選択される、請求項10に記載の半導体ウェハ洗浄用組成物。
- [13] 前記キレート剤が、アスコルビン酸、グルコン酸、マンニトール、ソルビトール、及びホウ酸からなる群から選択される、請求項10に記載の半導体ウェハ洗浄用組成物。

- [14] 前記界面活性剤が、炭素原子数1ないし10のアルキルグルコシドである請求項10に記載の半導体ウェハ洗浄用組成物。
- [15] 半導体ウェハ加工工程において、不飽和ジカルボン酸、及びエチレン尿素を含む半導体ウェハ洗浄用組成物を使用することによる半導体ウェハの洗浄方法。
- [16] 水溶液であることを特徴とする、請求項15に記載の半導体ウェハ洗浄用組成物を使用することによる半導体ウェハの洗浄方法。
- [17] 各成分濃度が、不飽和ジカルボン酸1-9重量%、及びエチレン尿素1-20重量%で表される、請求項16に記載の半導体ウェハ洗浄用組成物を使用することによる半導体ウェハの洗浄方法。
- [18] さらに不飽和ジカルボン酸を除く少なくとも1種の他の有機カルボン酸、及びエチレン尿素を除く少なくとも1種の他の塩基性化合物を含む請求項16に記載の半導体ウェハ洗浄用組成物を使用することによる半導体ウェハの洗浄方法。
- [19] 各成分濃度が、不飽和ジカルボン酸1-9重量%、エチレン尿素1-20重量%、不飽和ジカルボン酸を除く少なくとも1種の他の有機カルボン酸1-20重量%、エチレン尿素を除く少なくとも1種の他の塩基性化合物0.1-50重量%、及び水20-90重量%で表される、請求項18に記載の半導体ウェハ洗浄用組成物を使用することによる半導体ウェハの洗浄方法。
- [20] 前記不飽和ジカルボン酸が、マレイン酸、シトラコン酸からなる群から選択される、請求項18に記載の半導体ウェハ洗浄用組成物を使用することによる半導体ウェハの洗浄方法。
- [21] 前記不飽和ジカルボン酸が、マレイン酸である請求項18に記載の半導体ウェハ洗浄用組成物を使用することによる半導体ウェハの洗浄方法。
- [22] 前記有機カルボン酸が、蟻酸(FA)、酢酸(AA)及びプロピオン酸(PA)からなる群から選択される、請求項18に記載の半導体ウェハ洗浄用組成物を使用することによる半導体ウェハの洗浄方法。
- [23] 前記塩基性化合物が、
ヒドロキシエチルピペラジン(HEP)、
ヒドロキシプロピルピペラジン(HPP)、

アミノエチルピペラジン(AEP)、
アミノプロピルピペラジン(APP)、
ヒドロキシエチルモルホリン(HEM)、
ヒドロキシプロピルモルホリン(HPM)、
アミノエチルモルホリン(AEM)、
アミノプロピルモルホリン(APM)、
トリエタノールアミン(TEA)、
ペンタメチルジエチレントリアミン(PMDETA)、
ジメチルアミノエトキシエタノール(DMAEE)、
アミノエトキシエタノール(AEE)、
トリメチルアミノエチルエタノールアミン(TMAEEA)、
トリメチルアミノプロピルエタノールアミン(TMAPEA)、
N-(2-シアノエチル)エチレンジアミン(CEEDA)及び
N-(2-シアノプロピル)エチレンジアミン(CPEDA)
アンモニア(NH_3)

からなる群から選択される、請求項18に記載の半導体ウェハ洗浄用組成物を使用することによる半導体ウェハの洗浄方法。

- [24] さらに、有機溶媒、キレート剤、界面活性剤、並びにホスホン酸及び／またはホスフィン酸からなる群から選択される少なくとも1種を含む、請求項18に記載の半導体ウェハ洗浄用組成物を使用することによる半導体ウェハの洗浄方法。
- [25] 各成分濃度が、有機溶媒1-20重量%、キレート剤0.01-5重量%、界面活性剤0.01-0.2重量%、並びにホスホン酸及び／またはホスフィン酸0.5-5重量%で表される、請求項24に記載の半導体ウェハ洗浄用組成物を使用することによる半導体ウェハの洗浄方法。
- [26] 前記有機溶媒が、
1,4-ブタンジオール(1,4-BD)、
1,3-ブタンジオール(1,3-BD)、
エチレングリコール(EG)、

プロピレングリコール(PG)、
N-メチルピロリドン(NMP)、
γ-ブチロラクトン(GBL)、
プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)、及び
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)

からなる群から選択される、請求項24に記載の半導体ウェハ洗浄用組成物を使用することによる半導体ウェハの洗浄方法。

[27] 前記キレート剤が、アスコルビン酸、グルコン酸、 マンニトール、ソルビトール、及び
ホウ酸からなる群から選択される、請求項24に記載の半導体ウェハ洗浄用組成物を使用することによる半導体ウェハの洗浄方法。

[28] 前記界面活性剤が、炭素原子数1ないし10のアルキルグルコシドである、請求項24
に記載の半導体ウェハ洗浄用組成物を使用することによる半導体ウェハの洗浄方法
。

[29] 半導体ウェハ加工工程のうちの
(1)ビア孔の形成後の洗浄工程、(2)配線溝の形成後の洗浄工程、(3)エッチストッ
パ膜のパンチング後の洗浄工程、(4)CMP(化学的機械的研磨)後の洗浄工程、
の各工程において、以下の成分：
不飽和ジカルボン酸、及びエチレン尿素を含む半導体ウェハ洗浄用組成物を使用
する半導体ウェハの洗浄方法。

[30] 水溶液であることを特徴とする、請求項29に記載の半導体ウェハ洗浄用組成物を使用
することによる半導体ウェハの洗浄方法。

[31] 各成分濃度が、不飽和ジカルボン酸1-9重量%、及びエチレン尿素1-20重量%で
表される、請求項30に記載の半導体ウェハ洗浄用組成物を使用することによる半導
体ウェハの洗浄方法。

[32] さらに、不飽和ジカルボン酸を除く少なくとも1種の他の有機カルボン酸、エチレン尿
素を除く少なくとも1種の他の塩基性化合物、及び水を含む請求項30に記載の半導
体ウェハ洗浄用組成物を使用することによる半導体ウェハの洗浄方法。

[33] 各成分濃度が、不飽和ジカルボン酸1-9重量%、エチレン尿素1-20重量%、不飽

和ジカルボン酸を除く少なくとも1種の他の有機カルボン酸1-20重量%、エチレン尿素を除く少なくとも1種の他の塩基性化合物0.1-50重量%、及び水20-90重量%で表される、請求項32に記載の半導体ウェハ洗浄用組成物を使用することによる半導体ウェハの洗浄方法。

- [34] 前記不飽和ジカルボン酸が、マレイン酸、シトラコン酸からなる群から選択される、請求項32に記載の半導体ウェハ洗浄用組成物を使用することによる半導体ウェハの洗浄方法。
- [35] 前記不飽和ジカルボン酸が、マレイン酸である請求項32に記載の半導体ウェハ洗浄用組成物を使用することによる半導体ウェハの洗浄方法。
- [36] 前記有機カルボン酸が、蟻酸(FA)、酢酸(AA)及びプロピオン酸(PA)からなる群から選択される、請求項32に記載の半導体ウェハ洗浄用組成物を使用することによる半導体ウェハの洗浄方法。
- [37] 前記塩基性化合物が、
ヒドロキシエチルピペラジン(HEP)、
ヒドロキシプロピルピペラジン(HPP)、
アミノエチルピペラジン(AEP)、
アミノプロピルピペラジン(APP)、
ヒドロキシエチルモルホリン(HEM)、
ヒドロキシプロピルモルホリン(HPM)、
アミノエチルモルホリン(AEM)、
アミノプロピルモルホリン(APM)、
トリエタノールアミン(TEA)、
ペンタメチルジエチレントリアミン(PMDETA)、
ジメチルアミノエトキシエタノール(DMAEE)、
アミノエトキシエタノール(AEE)、
トリメチルアミノエチルエタノールアミン(TMAEEA)、
トリメチルアミノプロピルエタノールアミン(TMAPEA)、
N-(2-シアノエチル)エチレンジアミン(CEEDA)及び

N-(2-シアノプロピル)エチレンジアミン (CPEDA)

アンモニア(NH₃)

からなる群から選択される、請求項32に記載の半導体ウェハ洗浄用組成物を使用することによる半導体ウェハの洗浄方法。

- [38] さらに、有機溶媒、キレート剤、界面活性剤、並びにホスホン酸及び／またはホスフィン酸からなる群から選択される少なくとも1種を含む、請求項32に記載の半導体ウェハ洗浄用組成物を使用することによる半導体ウェハの洗浄方法。
- [39] 各成分濃度が、有機溶媒1-20重量%、キレート剤0.01-5重量%、界面活性剤0.01-0.2重量%、並びにホスホン酸及び／またはホスフィン酸0.5-5重量%で表される、請求項38に記載の半導体ウェハ洗浄用組成物を使用することによる半導体ウェハの洗浄方法。
- [40] 前記有機溶媒が、
1, 4-ブタンジオール(1, 4-BD)、
1, 3-ブタンジオール(1, 3-BD)、
エチレングリコール(EG)、
プロピレングリコール(PG)、
N-メチルピロリドン(NMP)、
γ-ブチロラクトン(GBL)、
プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)、及び
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)
からなる群から選択される、請求項38に記載の半導体ウェハ洗浄用組成物を使用することによる半導体ウェハの洗浄方法。
- [41] 前記キレート剤が、アスコルビン酸、グルコン酸、マンニトール、ソルビトール、及び
ホウ酸からなる群から選択される、請求項38に記載の半導体ウェハ洗浄用組成物を使用することによる半導体ウェハの洗浄方法。
- [42] 前記界面活性剤が、炭素原子数1ないし10のアルキルグルコシドである請求項38に記載の半導体ウェハ洗浄用組成物を使用することによる半導体ウェハの洗浄方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015935

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01L21/304, C11D7/26, C11D7/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01L21/304, C11D7/26, C11D7/32

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-100715 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 04 April, 2003 (04.04.03), (Family: none)	1-14
A	JP 2001-209191 A (NEC Corp.), 03 August, 2001 (03.08.01), (Family: none)	1-14
A	JP 11-323394 A (Texas Instruments Japan Ltd.), 26 November, 1999 (26.11.99), & US 6265309 B1	15-42
A	JP 2001-64685 A (JSR Corp.), 13 March, 2001 (13.03.01), & US 6440856 B1	15-42

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 January, 2005 (17.01.05)

Date of mailing of the international search report
01 February, 2005 (01.02.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015935

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-111224 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 28 April, 1997 (28.04.97), & EP 789071 A1 & WO 97/05228 A1 & US 5885362 A	15-42

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ H01L21/304
C11D 7/26
C11D 7/32

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ H01L21/304
C11D 7/26
C11D 7/32

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2005年
日本国登録実用新案公報 1994-2005年
日本国実用新案登録公報 1996-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-100715 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2003. 04. 04 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2001-209191 A (日本電気株式会社) 2001. 08. 03 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 11-323394 A (日本テキサス・インスツルメン ツ株式会社) 1999. 11. 26 & US 6265309 B1	15-42

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17. 01. 2005

国際調査報告の発送日

01. 2. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中川 隆司

3K

8509

電話番号 03-3581-1101 内線 3331

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-64685 A (ジェイエスアール株式会社) 2001.03.13 & US 6440856 B1	15-42
A	JP 9-111224 A (三菱化学株式会社) 1997.04.28 & EP 789071 A1 & WO 97/05228 A1 & US 5885362 A	15-42